UEBER DIE DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON REGULINISCHEM WOLFRAMMETALL.

ANTON STIMMELMAYR.

Ueber die

Darstellung und Untersuchung von regulinischem Wolframmetall.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LIBR. NAT. BIBL.

Vorgelegt von
dem gepr. Lehramtskandidaten
Anton Stimmelmayr
aus **Höchstadt** a. Aisch.

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Februar 1908.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1909.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0098

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Ich spreche Herrn Professor Dr. W. Muthmann auch an dieser Stelle meinen innigsten Dank aus für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse. Ebenso sehr danke ich Herrn Dr. Ludwig Weiss, auf dessen Anregung und unter dessen entgegenkommender Leitung und bereitwilliger Unterstützung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde.

Einleitung.

Wolfram kommt in der Natur gediegen nicht vor. Es findet sich aber ziemlich häufig in Form wolframsaurer Salze, von welchen der Wolframit ($Fe(Mn)WO_4$) die grösste Bedeutung hat; er krystallisiert monoklin. Er findet sich hauptsächlich auf Zinnerzlagerstätten in Granit und Porphyrit, sowie auf Bleierzgängen, insbesondere im Erzgebirge, im Harz, in Cornwall, bei Bajewka Jekaterinburg, in Bolivia und in Südwestgrönland. Der Wolframit ist das Ausgangsmaterial für die Herstellung der meisten Wolframverbindungen.

Weniger wichtig, weil seltener vorkommend, ist der Scheelit oder Tungstein, das Calciumwolframat ($Ca\,W\,O_4$), ferner das Scheelbleierz oder der Stolzit, das Bleiwolframat ($PbWO_4$) und noch einige andere seltene Mineralien.

Das metallische Wolfram findet bekanntlich in der Technik verschiedenartige Anwendung; so zur Herstellung von Wolframstahl, für elektrische Glühlampen, Wolframbroncen, Farben und als Natriumwolframat bezw. Natriummetawolframat, die zum Imprägnieren von Geweben benützt werden, weil diese dadurch in der Hitze unverbrennlich werden und verglimmen, nicht aber mit Flamme verbrennen können.

Scheele erkannte 1781, dass im Tungstein eine von den bekannten verschiedene Metallsäure enthalten sei.

Die Gebrüder d'Elhujar stellten 1783 die Identität der Säure des Scheelits mit jener des Wolframits fest und sie stellten auch zum erstenmale metallisches Wolfram her. Dieses Metall wurde von ihnen als Wolfram- oder Tungstein-

metall oder auch als Scheel bezeichnet. Seit jener Zeit sind viele Herstellungsweisen von metallischem Wolfram bekannt geworden.

Am einfachsten erhält man es durch Reduktion des Wolframsäureanhydrids, kurzweg auch Wolframsäure genannt (WO_3). Als Reduktionsmittel kann Wasserstoff, Kohle oder ein positiveres Metall (Na, Al, Zn) verwendet werden.

Bezelius[1]) und Wöhler[2]) erhielten das metallische Wolfram durch Erhitzen von Wolframsäure im Wasserstoffstrom bis zur hellen Rotglut. Hierbei wird sehr reines Metall in Form eines schwarzen Pulvers erhalten, sofern die Ausgangsmaterialien rein sind.

Wolframsäure und Kohle im Kohletiegel heftig geglüht, gibt gleichfalls metallisches Wolfram. Diesbezügliche Versuche wurden ausgeführt von Vauquelin[3]), Hattchet, Allen und Aiken[4]), Filsinger[5]). Diese Versuche führten indessen stets zu einem weniger reinen kohlenstoffhaltigen Produkt.

Reineres Metall erhielt angeblich Moissan[6]) durch Erhitzen von Wolframsäure und Kohle im elektrischen Schmelzofen.

Zettnow glühte metallisches Natrium und Wolframsäure unter Natriumchlorid im Eisentiegel. Bessere Resultate erzielte Goldschmidt[7]) mit seinem Verfahren bei Anwendung von Aluminium als Reduktionsmittel, wobei natürlich kohlefreies Metall entsteht; das aluminotermisch gewonnene Wolfram ist jedoch aluminiumhaltig.

Eine weitere Herstellungsweise von Wolfram beruht auf der Eigenschaft der Wolframchloride durch Wasserstoff

---

[1]) Ann. Ch. Pharm. (2) 17. 13. 1825. Ann. Ch. Ph. Pogg. 4. 147. 1825. 8. 267. 1826.

[2]) Ann. Ch. Pharm. Lieb. 77. 262.

[3]) Journ. des Mines 4. 5.

[4]) Encycl. méth. 6. 311. 1815.

[5]) Chem. Ind. 1878. 229.

[6]) Ann. Ch. Ph. (7) 8. 570. 1896. C. r. 116. 1225 1893. C. r. 123. 13. 1896. Le Foure Eléctrique Ie édit. 228.

[7]) Zeitschr. f. Elektroch. 4. 494.

oder Natrium reduziert zu werden. Wöhler und v. Uslar[1]) leiteten dampfförmiges Wolframhexachlorid (WCl_6) und Wolframoxychlorid ($WOCl_4$) mit Wasserstoff durch glühende Röhren und erhielten hiebei Wolfram in Form eines glänzenden Metallspiegels. Buchholz stellte metallisches Wolfram durch Erhitzen von Ammoniumwolframat in einem indifferenten Gasstrom her. Endlich kann Wolfram nach Zettnow[2]) auch durch Elektrolyse von Alkaliwolframaten erhalten werden.

Es gibt also eine grosse Zahl von Darstellungsmethoden für dieses Metall, die meist leicht ausführbar sind; man erhält indessen hiebei entweder nur pulverförmiges Metall von grosser Reinheit oder geschmolzenes mit mehr oder weniger Verunreinigungen an anderen Metallen oder Kohlenstoff.

Die Darstellung von reinem Wolfram in regulinischer Form war also bisher nicht gelungen.

Wie schwierig es ist, dieses Metall in reinem geschmolzenen Zustande zu erhalten, geht recht deutlich hervor aus den von Alfred Martin im vorletzten Jahre im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten. Chemisch reines, geschmolzenes Wolframmetall konnte dabei nicht erhalten werden. Die von Martin angewandten Methoden zielten meist auf eine elektrolytische Zersetzung schwer schmelzbarer Wolframate ab. Wenngleich dabei manches Interessante ermittelt wurde, so ergab sich doch die Gewissheit, dass die elektrolytischen Darstellungsmethoden technisch und praktisch keinerlei Bedeutung erlangen können.

Die Ursache des Misslingens der erwähnten Versuche muss in dem Umstande gesucht werden, dass der Schmelzpunkt des Wolframs ausserordentlich hoch liegt. H. V. Wartenberg gibt ihn nach seinen Untersuchungen zu 2850° [3]) an. Es leuchtet wohl ohne weiteres ein, dass solch ungeheuere Hitzegrade in elektrolytischen Schmelzöfen nicht aufgebracht werden können.

[1]) Ann. Ch. Ph. Lieb. 94. 255.
[2]) Ann. Ch. Ph. Pogg. 130. 16. B. Soc. Ch. (2) 8. 37. 174.
[3]) Ber. d. chem. Ges. 40. 3287.

Ich versuchte daher, auf einem anderen Weg dieses Ziel zu erreichen. Es schien mir aussichtslos, durch einfache Reaktionen ein geschmolzenes Metall aus Verbindungen zu erhalten; es musste wesentlich günstiger sein, vom reinen, pulverförmigen Metall auszugehen und dieses einem Schmelzprozess zu unterwerfen. So war es möglich, unsere intensivsten Hitzequellen auf das Metall einwirken zu lassen, insbesondere auch die ungeheuere Wärme des elektrischen Lichtbogens zur Anwendung zu bringen.

Aehnliche Versuche waren schon von Moissan[1]) angestellt worden und zwar in der Weise, dass er geschmolzenes, kohlenstoffhaltiges Wolfram zusammen mit oxydierenden Substanzen, vor allem Wolframsäure, der Wirkung des elektrischen Lichtbogens aussetzte Dadurch wurde nun allerdings kohlenstoffreies Metall erhalten, aber es war nicht in geschmolzenem Zustande entstanden, also ein Effekt erzielt, den man auch auf einfachere Weise erzielen kann. Hätte Moissan grössere Strommengen zur Ausführung dieses Raffinationsprozesses aufgewendet, so wäre es nicht allzu schwer gewesen, das Metall in geschmolzenem Zustand zu erhalten; es hätte aber dann wiederum Kohlenstoff aus den Elektroden aufgenommen. Es ist eben unausführbar, ein reines Metall im Carbidofen zum Schmelzen zu bringen, ohne dass es mit den Elektroden oder wenigstens mit kleinen, davon abgerissenen Teilen in innige Berührung kommt. Das Wolfram verbindet sich nun ziemlich leicht mit Kohlenstoff.

Die von mir angestellten Versuche nach dieser Richtung hin, auch unter Anwendung besonderer den Eigenschaften des Wolframs angepassten Bedingungen, lieferten ganz ähnliche Resultate, wie sie Moissan erhalten hat. Darauf wird noch zurückzukommen sein.

Die Anwendung von kohlenstoffhaltigen Apparatenteilen war also bei Versuchen, das Wolfram rein und geschmolzen darzustellen, nach Möglichkeit auszuschalten.

---

[1]) Moissan, der elektr. Ofen, Berlin 1897.

Werner v. Bolton[1]) (Siemens-Halske-Berlin) hat nun ein Verfahren angegeben, mit Hilfe dessen es gelingt, schwer schmelzbare Metalle unter Ausschluss von Kohlenstoff zu schmelzen, in der Weise, dass „gepresste pulverförmige Metalle im luftverdünnten Raum im elektrischen Flammenbogen erhitzt werden". Aus diesen gepressten Metallpulvern werden jedenfalls Elektroden hergestellt, zwischen welchen der Lichtbogen erzeugt wird. Auf diese Art wurde von Bolton und seinen Mitarbeitern das regulinische Tantal und Niob hergestellt.

Dieses Prinzip — die dabei angewandte Apparatur ist strenges Geheimnis von Siemens-Halske — musste auf Wolfram angewandt voraussichtlich ein gleich günstiges Resultat ergeben, wie im Falle des Tantals.

Wie aus der im Nachfolgenden beschriebenen Experimentaluntersuchung hervorgeht, hat sich diese Annahme voll und ganz bestätigt. Ich darf vielleicht noch hinzufügen, dass auf dieselbe Art und Weise im hiesigen Laboratorium geschmolzenes reines Zirkon- und Titanmetall erhalten wurde.

Bemerkt sei noch, dass Versuche von J. Hofer und Faehr zur Herstellung von geschmolzenem Wolfram durch Erhitzen von Wolframsäure mit hochgespanntem Wechselstrom (5—10000 Volt) im Wasserstoffstrom bezw. Wasserstoffvakuum zwischen Platiniridiumspitzen zu keinem Resultat führten.

---

[1]) W. v. Bolton. Z. f. Elektrochem. 11. 1905. 48.

Experimenteller Teil.

I. Ueber die Gewinnung des pulverförmigen Wolframs.

Vollkommen reines Wolframmetall wurde nach der oben erwähnten Methode durch Reduktion von reiner Wolframsäure mit Wasserstoff hergestellt.

In einer Quarzröhre wurde Wolframsäure, die auf Porzellanschiffchen verteilt war, im Wasserstoffstrom auf helle Rotglut erhitzt. Hiebei wurde die Wolframsäure vollständig zu Metall reduziert, wenn die Dauer der Einwirkung eine genügende war. Bis zur Vollendung der Reduktion musste zirka eine Stunde lang erhitzt werden. Nach etwa einhalbstündigem Erhitzen war die Wolframsäure erst zu blauem Wolframpentoxyd (W_2O_5) reduziert. Der Wasserstoff wurde in einem Debray'schen Apparat aus Zink und Schwefelsäure (1 : 3) entwickelt und durch eine Reihe von Waschflüssigkeiten gereinigt. Als solche wurden verwendet Bleiacetat zur Abscheidung von Schwefelwasserstoff; Kohlenwasserstoffe wurden durch Lösungen von Kaliumpermanganat zurückgehalten. Zwei Flaschen mit Silbernitrat dienten zur Entfernung von Arsen- und Antimonwasserstoff. Hierauf ging das Gas durch Pyrogalluollösung und über glühende Kupferspiralen, welche den Sauerstoff zurückzuhalten bestimmt waren. Das dabei gebildete Wasser wurde schliesslich noch zurückgehalten durch konzentrierte Schwefelsäure (1 Waschflasche und zwei mit Bimsstein gefüllte Trockentürme).

Man erhielt auf diese Weise ein pulverförmiges Metall, dessen Reinheit natürlich von derjenigen der angewandten

Wolframsäure abhing; fast immer enthält das so dargestellte Metall nicht unbeträchtliche Mengen von Kieselsäure und es ist sehr schwer, daraus die letzten Reste dieser Substanz zu entfernen oder sie von vorneherein ferne zu halten.

Die Gewinnung ganz reiner Wolframsäure bietet nicht geringe Schwierigkeiten, wenn man grössere Mengen dieses Körpers herstellen will, insbesondere dann, wenn man als Ausgangsmaterial den Wolframit anwenden muss.

Dieses Mineral war bis vor kurzem ziemlich schwer aufschliessbar; erst durch die Arbeiten von L. Weiss und A. Martin im vergangenen Jahre ist es gelungen, für dieses und ähnliche Erze ein recht bequemes Aufschliessungsverfahren zu finden, das überdies den Vorteil bietet, sogleich ganz reines Wolframtrisulfid zu liefern; das Verfahren beruht auf einem reduzierend-sulfurierenden Schmelzen des Wolframit, wodurch sich Alkalisulfowolframat bildet, das durch Auskochen mit Wasser von den entstehenden unlöslichen Schwefelverbindungen der Schwermetalle getrennt und durch Ansäuern gefällt werden kann.

Das auf solche Weise dargestellte Wolframtrisulfid ist ein schweres Pulver von brauner Farbe . Es ist, wie ersichtlich, viel leichter herzustellen als die Wolframsäure und es bietet noch den Vorteil, dass man daraus in viel einfacherer Weise die anderen Wolframverbindungen herstellen kann, als dieses mit Hilfe der Wolframsäure der Fall ist. Insbesondere reagiert es sehr leicht mit Chlor und man kann damit in einfachster Weise die verschiedenen Chloride des Wolframs herstellen.

Ein Versuch, Wolframtrisulfid durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu Metall zu reduzieren, führte zu dem durch die Versuche von O. v. d. Pfordten[1]) bereits bekannten Ergebnis, dass das Wolframtrisulfid von Wasserstoff nur sehr schwer reduziert wird und dass selbst bei sehr langer Dauer der Einwirkung des Wasserstoffes niemals eine vollkommene Entschwefelung des Sulfides stattfindet.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 15. 2975. C.

Auch durch die Anwendung von Wassergas an Stelle von reinem Wasserstoff konnte kein wesentlich besserer Erfolg erzielt werden.

Will man daher pulverförmiges Wolframmetall aus dem Trisulfid darstellen, so muss man den Umweg über die Wolframsäure machen, so zwar, dass man das Sulfid abröstet und dann die Wolframsäure in bekannter Weise reduziert. Dieses Verfahren bietet immer noch einige Vorteile vor der Verwendung der nach den sonst gebräuchlichen Verfahren dargestellten Wolframsäure und zwar aus dem Grund, weil man nur so auf einfache Weise zu einem kieselsäure- und thonerdefreien Produkt gelangt. Als einzige Verunreinigung kommt im Wolframtrisulfid nur Zinnsulfid in Frage. Die Wolframite enthalten nämlich fast immer ganz geringe Mengen von Zinn, welches sich schliesslich auch wenigstens zum Teil in der Wolframsäure bezw. im Metall vorfindet; man kann es aber daraus leicht entfernen, wenn man das feine Pulver einige Zeit mit verdünnter Salzsäure stehen lässt, die das Wolfram gar nicht angreift, das Zinn aber vollkommen herauslöst.

Die Darstellung des pulverförmigen Metalls geschieht heutzutage in der Technik in ziemlich grossem Masstabe; ist es doch das Ausgangsmaterial zur Herstellung der in bedeutenden Mengen fabrizierten Wolframglühlampen, mögen sie nun Osram-, Wolfram-, Zirkon A. E. S.-, Sirius-Lampen etc. heissen, stets sind es Glühlampen, deren lichtaussendender Faden dieses Material enthält.

Soviel mir bekannt geworden, wird in der Technik der Wolframit ($Fe(Mn)WO_4$) — der Scheelit oder Tungstein findet sich nur selten — mit Bisulfat aufgeschlossen und die nach mancherlei Reinigungsarbeiten gewonnene Wolframsäure mit Kohle vermischt stark erhitzt. Man erhält so ein ziemlich feinkörniges Metall — die Glühlampenfabriken pulverisieren es allerdings noch viel weitgehender, wenn sie nach dem Pastaverfahren arbeiten — welches aber noch stets geringe Mengen von Kohlenstoff enthält. Die im Handel befindlichen Sorten enthalten nicht selten bis zu

2% Kohlenstoff; doch kann man auch Proben von sehr geringem Kohlenstoffgehalt bisweilen erhalten. Der Nachweis des Kohlenstoffes gelingt in einfacher Weise nach Baumann[1]) dadurch, dass man das Metall im Chlorstrom unter völligem Ausschluss von Luft erhitzt bis zur völligen Verflüchtigung des Wolframs als Hexachlorid (WCl_6); der Kohlenstoff und die Kieselsäure bleiben dabei zurück.

Auch aus Wolframtrisulfid in Gemenge mit Kohle kann man Wolframpulver gewinnen, doch ist auch in diesem Fall noch stets etwas Schwefel im Produkt. Röstet man aber den ganz wenig und behandelt sodann mit Wasserstoff oder Wassergas, so erhält man ein völlig schwefelfreies Metall, welches auch frei ist von Eisen und Mangan und nur sehr geringe Mengen von Kohlenstoff und Zinn enthält, welch letzteres man wieder mit verdünnter Salzsäure extrahieren kann.

Ich glaube daher, dass die Technik von diesem Verfahren mit Nutzen Anwendung machen könnte, doch entzieht sich mir eine genauere Beurteilung aller einschlägigen Momente, gerade im Hinblick auf die geheimgehaltene Methode der Praxis.

Das Wolframmetall, welches zu den allermeisten Versuchen, die im Folgenden beschrieben werden sollen, benützt wurde, stammte von Biermann's Metallindustrie-Hannover. L. Weiss und A. Martin haben bei der Analyse folgende Werte gefunden:

	I.	II.	III.
W	99,20%	99,29%	99,36%
Al — Fe	0,48%	0,46%	0,45%
Sn — Mn	Spur	Spur	Spur
	99,68%	99,75%	99,81%

Das Metall enthielt noch etwa 1% Kohlenstoff. So ergibt sich ein Ueberschuss, der natürlich in der Wolframbestimmung zu suchen ist, welche bekanntlich stets etwas

[1]) Privat-Mitteilung von Dr. F. Baumann-Augsburg (Wolframlampenfabrik).

zu hohe Resultate liefert, auch dann, wenn man, wie auch in diesem Falle, die bei der Analyse gewonnene Wolframsäure mit Flussäure zur Entfernung der stets vorhandenen Kieselsäure abraucht.

Die bei den Analysen angewendete Methode wird an einer späteren Stelle ausführlich besprochen werden.

II. Versuche, geschmolzenes Wolframmetall darzustellen.

Wie schon oben erwähnt wurde, war Weiss und Martin die Darstellung reinen geschmolzenen Wolframmetalles durch Elektrolyse von Wolframaten nicht gelungen. Die rein thermische Wirkung des elektrischen Stromes, also die Anwendung des Lichtbogens, versprach ein günstigeres Ergebnis. Die ziemlich brauchbaren Resultate Moissan's und die vorzüglichen Erfolge W. v. Bolton's im Falle des Tantals veranlassten auch in unserem Falle die ausserordentlich grosse Hitze des elektrischen Lichtbogens für das Schmelzen von Wolfram auszunützen.

Einige orientierende Vorversuche mit möglichst einfacher Apparatur ergaben gar bald die Richtigkeit dieser Annahme und man ging sodann mit der Konstruktion von Schmelzapparaten Schritt für Schritt vorwärts, um schliesslich bei einem recht brauchbaren Ofen anzugelangen.

Die Vorversuche bieten immerhin mancherlei Interesse, sie beweisen vor allem, mit welchen Schwierigkeiten man beim Schmelzen von Wolfram zu kämpfen hat und sie sollen deshalb hier ausführlicher beschrieben werden.

Die einfachste Anordnung, das

Schmelzen von Wolfram im elektrischen Lichtbogen zwischen Graphitelektroden

liess von vorneherein erwarten, dass das Metall, wenn es zum Schmelzen gebracht werden konnte, viel Kohlenstoff aufnehmen würde.

Die Versuchsanordnung war folgende:

Die beiden Elektroden bestanden aus Acheson-Graphit; die untere negative hatte einen Durchmesser von 7 cm; sie war am oberen Ende tellerförmig ausgedreht. Diese Höhlung wurde zu zwei Drittel mit Wolframpulver ausgefüllt. Als obere positive Elektrode wurde ein 3 cm dicker Graphitstab verwendet.

Das ganze System war in einen glockenartigen Hut eingebaut, durch dessen obere 3 cm weite Oeffnung die positive Elektrode eingeführt war.

In der Annahme, dass bei der hiebei auftretenden Temperatur von ca. 3000° eine Oxydbildung des Metalls in stärkerem Masse nicht eintreten könnte, wurde von der Anwendung eines indifferenten Gases einstweilen abgesehen. Die angewandte Stromstärke schwankte zwischen 300 und 400 Ampère, die Spannung betrug 65 Volt. Der Lichtbogen strahlte ein ungemein intensives, bläulich weisses Licht aus.

Da die positive Elektrode von der Eisenhülle nicht isoliert war, so sprang der Lichtbogen von der negativen Elektrode zur Eisenwandung über, sobald ersterer eine gewisse Länge erreicht hatte, trotzdem die Entfernung der Blechwand vom negativen Graphitstab etwa 8 cm betrug. Deshalb musste der Versuch stets nach kurzer Zeit abgebrochen werden. Indessen konnte trotz der kurzen Dauer der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens festgestellt werden, dass das Wolfram unter solchen Umständen schmilzt, man konnte immer ein starkes Sprühen und lebhaftes Umherschleudern von glühenden Metallteilchen beobachten, die sich nach erfolgter Abkühlung als kleine Kügelchen geschmolzenen Metalls erwiesen und die nur eine geringe Oxydschicht auf ihrer Oberfläche trugen. Nach Entfernung des Oxyds konnte man eine vollkommene, homogen geschmolzene Metallmasse beobachten. Der Durchmesser dieser Kügelchen betrug indessen nur etwa 0,2—0,5 mm.

Ein Regulus von geschmolzenem Metall konnte auf der negativen Elektrode nicht erhalten werden. Das erhaltene Metall war zerklüftet und schlecht durchgeschmolzen.

Einzelne Teile besassen zwar silberweissen Glanz, der grössere Teil des Produktes zeigte indessen goldgelbe, rote, blaue und graue Anlauffarben, welche auf Carbid schliessen liessen. Teilweise war das Metall auch von blauen Oxydschichten (W_2O_5) überzogen; auffällig ist, dass sich Wolframsäure, die sofort an ihrer gelben Farbe erkannt worden wäre, nicht gebildet hatte. Es ist deshalb die Annahme, dass sich das Metall bei der hohen Temperatur nicht bezw. nur wenig oxydieren würde, wenigstens teilweise als berechtigt erwiesen worden. Die geringe Oxydschicht scheint erst während der Abkühlungsperiode sich gebildet zu haben.

Das Schmelzprodukt wurde zunächst auf einen Gehalt an Kohlenstoff untersucht. Ich erhitzte das fein pulverisierte Metall mit Bleisuperoxyd in einem Porzellanschiffchen und leitete das entstandene Gas in Barytwasser ein; hiebei trat ein starker weisser Niederschlag von Baryumkarbonat auf. Das Metall enthielt also, wie zu erwarten war, einen beträchtlichen Gehalt an Kohlenstoff.

Die unvollkommene Apparatur liess eine Wiederholung der Versuche mit geeigneten Hilfsmitteln wünschenswert erscheinen. Man musste vor allem das Abspringen des Bogens vermeiden und ferner die geringen, doch immerhin lästigen Oxydationserscheinungen zu vermeiden suchen.

Am oberen Teil des Blechmantels wurde deshalb eine Eisenröhre eingefügt, durch welche man während des Versuchs einen starken Strom von Stickstoff einströmen lassen konnte.

Die untere Oeffnung des Hutes wurde durch eine Asbestschieferplatte mit passendem Ausschnitt für die Kathode abgeschlossen. In die zylindrische Wand der Blechhülle wurden noch an zwei gegenüberliegenden Stellen Glimmerfenster eingesetzt, um den Lichtbogen bezw. den Schmelzprozess direkt beobachten zu können.

Die Anode wurde zudem durch Asbestschnur vom Blechmantel isoliert und mit einer Bohrung versehen, um Wolframpulver nach Bedarf einwerfen zu können. Man wollte dadurch erzielen, dass die Anode, von welcher

bekanntlich die Kohlenstoffteilchen am leichtesten abgerissen werden, sich mit Wolfram überzöge, um dadurch eine Carbonisierung des Metalls auf der Kathode möglichst hintanzuhalten.

Das bei Anwendung dieser Versuchsanordnung erhaltene Schmelzprodukt war bedeutend reiner als das früher erhaltene; es zeigte insbesondere nahezu keine Oxydation und ergab bei der qualitativen Untersuchung einen viel geringeren Kohlenstoffgehalt.

Kohlenstoffreies Material konnte indessen nicht erhalten werden.

Da direkt zwischen Kohleelektroden im elektrischen Lichtbogen reines geschmolzenes Wolfram nicht zu erhalten war, so versuchte ich, die Kohle bezw. Graphitelektroden durch solche aus wolframkarbidhaltigem Metall zu ersetzen. Zu diesem Zweck wurde erst solches Metall hergestellt. Als Kathode diente ein Tiegel aus Achesongraphit, der auf eine Graphitplatte mittelst Zuckersyrup und Kohlenpulver aufgekittet war. Der Grapittiegel war in Chamottemehl eingebettet, um eine Wärmeableitung möglichst zu verhindern. Anode war ein dicker Graphitstab von 3 cm Durchmesser.

Das den Tiegel bis gut zur Hälfte ausfüllende Wolframmetall wurde zum Schutze gegen Oxydation mit Baryumchlorid bedeckt. Es wurde zuerst mit einer Stromstärke von 200 Ampère eingeschmolzen, die im Laufe des Versuchs bis auf 2000 Ampère gesteigert wurde.

Das erhaltene carbidhaltige Metall war in einzelnen grösseren Stückchen sehr gut durchgeschmolzen, doch konnten so grosse kompakte, geschmolzene Massen nicht erhalten werden, um daraus Elektroden herstellen zu können. Auch dieses Metall zeigte wieder die schon oben erwähnten schönen Anlauffarben.

Trotzdem man bei diesem Versuch sehr bedeutende Strommengen angewandt hatte und auf solche Weise ein recht rasches Schmelzen des Metalls erzielt worden war, war die Carbidbildung doch noch so bedeutend gewesen,

dass das Produkt stark brüchig war und keinerlei Festigkeit zeigte. Zur Herstellung von Elektroden war es daher ganz ungeeignet. Man ging deshalb zu einer anderen Reihe von Versuchen über.

Schmelzen von Wolfram mittelst Blaugas oder Acetylen.

Blaugas besteht im Wesentlichen aus den schweren Kohlenwasserstoffen, welche im Leuchtgas enthalten sind. Wird Blaugas beim Austritt aus der Bombe mit Sauerstoff gemischt, so erzeugt es beim Verbrennen eine äusserst hohe Temperatur, in der selbst Quarz, Rutil, Zirkonoxyd etc. schmelzen.

Im Falle des Wolframs war nun allerdings zu erwarten, dass sich dieses beim Erhitzen an der Luft oxydieren würde. Um dies einigermassen zu verhindern, wurde Wolframpulver mit Hilfe einer Handpresse in einer eisernen Form zusammengepresst und die so erhaltenen festen Stücke der Hitze der Blaugas-Sauerstofflamme ausgesetzt. Die sich anfänglich an der Oberfläche bildende Oxydschicht sollte die weitere Oxydation des Metalls verhindern.

Beim Schmelzen mit der Blaugasflamme war natürlich ein Ueberschuss von Sauerstoff in der Flamme zu vermeiden, wollte man nicht eine fast augenblickliche Oxydation des Metalls erzielen.

Wenn man die Blaugassauerstofflamme auf ein Stück gepressten Wolframs richtete und sie einige Zeit (etwa eine halbe Minute) darauf einwirken liess, so glaubte man, dass das Metall an feineren Kanten oder Ecken zu schmelzen anfinge. Bei genauerem Zusehen aber und nach dem Abkühlen liess sich dann sogleich erkennen, dass ein Schmelzen des Metalls nicht eingetreten war, sondern dass sich an solchen Stellen Oxyde (insbesondere W_2O_5 und WO_2) gebildet hatten, die geflossen waren. Im Innern waren solche Stücke stets unverändert geblieben, höchstens war ihre Härte noch etwas grösser geworden.

Das gleiche Resultat wurde erzielt, wenn man das Blaugas und den Sauerstoff aus den Bomben nicht mit Reduzierventilen entnahm, sondern direkt durch dünne Kupferröhren zum Brenner führte. Unter solchen Umständen, d. h. bei Anwendung von Drucken der Gase bis zu 15 Atmosphären, war lediglich die Bildung und Schmelzung von Wolframoxyden eine vermehrte. Man konnte auf solche Weise Wolframstücke in wenigen Sekunden zum Fliessen bringen, aber es war alsdann kein Metall mehr, sondern die geschmolzene Masse bestand lediglich aus Wolframoxyden.

Ebensowenig gelingt das Schmelzen von Wolfram mit der Acetylensauerstoffflamme; man beobachtet dabei dieselben Erscheinungen wie bei Anwendung von Blaugas, nur noch in verstärktem Masse. Die Hitze dieser Flammen ist offenbar durch die bedeutende Dissociation, welche die Kohlensäure und das Wasser oberhalb 2000° erfahren, nicht wesentlich über diese Temperatur zu steigern, so dass weitere Versuche nach dieser Richtung zwecklos sein dürften.

Schmelzen von Wolfram mit dem magnetischen Gebläse.

Man konnte also nicht wohl auf die Anwendung des elektrischen Lichtbogens verzichten.

Bei den früheren Versuchen mit Elektrizität war als besonders erschwerend für die Herstellung grösserer Stücke von geschmolzenem Wolfram der Umstand gewesen, dass man den Bogen nicht nach Belieben auf denjenigen Punkt hinrichten konnte, wo seine Anwesenheit am notwendigsten war; gewöhnlich sprang der Bogen von der Anode zu den Kanten der Graphitkathode über, weil offenbar dort eine stärkere Verbrennung des Kohlenstoffs unter Bildung von leitenden Gasen stattfindet, als dies im Wolfram der Fall ist.

Um nun den Lichtbogen gerade dorthin zu richten, wo sich das zu schmelzende Metallpulver befand, musste

man ihn durch einen Magneten in eine stabile Stichflamme ausblasen lassen. Derartige Apparate werden bekanntlich als magnetische Gebläse bezeichnet. Sie sind von Dr. H. Zerener in Pankov bei Berlin erfunden worden und können auch dort bezogen werden.

Wir verwendeten für die Schmelzversuche von Wolfram zwei solche Gebläse, ein kleineres für eine Maximalstromstärke von etwa 70 Ampère und ein grosses Gebläse, das Stromstärken bis zu 800 Ampère zuliess.

Dieser Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei Kohleelektroden, zwischen welchen ein Lichtbogen erzeugt wird, der durch die Kraftlinien eines senkrecht zu den Kohlestäben angebrachten hufeisenförmigen Elektromagneten nach abwärts geblasen wird. Die beiden Elektroden und der Magnet befinden sich in demselben Stromkreis. Bei der hohen Temperatur des Lichtbogens war zu erwarten, dass das Wolfram, dessen Schmelzpunkt zu 2850° angegeben wird, schmilzt, falls keine weitgehende Oxydation eintreten würde.

Das gepresste Wolframpulver schmolz zwar zu einem Klumpen zusammen, die Schmelze war aber von schwarzbraunen Wolframoxyden durchsetzt, während sie oberflächlich von blauem Wolframpentoxyd bedeckt war. Das Schmelzprodukt zeigte beim Anschleifen metallischen Glanz und es hatte grauen Bruch.

Bei Ausführung dieser Versuche konnte deutlich beobachtet werden, dass die mit dem Lichtbogen direkt erhitzte Stelle des Wolframstückes weniger oxydiert war, als die weiter von der Erhitzungsstelle weggelegenen Stellen, welche zum grössten Teil in gelbe Wolframsäure übergegangen waren. Hieraus wäre zu schliessen, dass bei so hohen Temperaturen, wie sie der Lichtbogen zeigt, die niederen Oxyde des Wolframs beständiger sind als das Wolframsäureanhydrid.

Um die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes vollständig auszuschliessen, wurde nun versucht, Wolfram in einer sauerstoffreien Atmosphäre mit dem magnetischen Gebläse zu schmelzen.

Zu diesem Zwecke diente ein oben geschlossener Eisencylinder, in den durch eine oben angebrachte Eisenröhre Wasserstoff einströmte, der aus einem Gasometer entnommen wurde. Das Gefäss war so gross, dass die Elektroden und der Magnet vollkommen damit bedekt waren, während der Griff des magnetischen Gebläses schief nach unten zeigend aus dem Gefäss herausragte.

Im Innern des Cylinders befand sich ein aufrechtstehender Chamottestein, auf welchem ein Stückchen gepressten Wolframs zu liegen kam; darüber war das Gebläse angeordnet.

Wider Erwarten war auf solche Weise ein geschmolzenes Metall nicht zu erhalten. Offenbar ist die Anwesenheit von Wasserstoff die Veranlassung hiezu. Seine gute Leitfähigkeit für die Wärme verhindert offenbar eine so bedeutende Wärmekoncentration wie sie notwendig ist, wenn man Wolfram schmelzen will.

Da infolge der Diffusion der Gase (Wasserstoff und Luft) ein vollkommener Ausschluss von Sauerstoff nicht zu erzielen war, so fand, und zwar trotz der Anwesenheit von Wasserstoff, eine schwache Oxydation des Wolframs statt, obwohl Wasserstoff schon bei verhältnismässig niedriger Temperatur (Rotglut) Wolframsäure zu Metall reduciert.

Ein weiterer Versuch wurde mit dem magnetischen Gebläse in einer Stickstoffatmosphäre angestellt; die geringere Leitfähigkeit dieses Gases liess einen günstigeren Effekt vorhersehen. Um eine möglichst sauerstofffreie Atmosphäre zu erzielen, wurde das magnetische Gebläse vollständig in einen umgekehrten blechernen Hafen eingebaut. Der Griff des Gebläses wurde durch ein Loch in der Seitenwand des Blechgefässes gesteckt und dort mit Hilfe von Gummiringen beweglich eingedichtet. An der Decke des Gefässes war zur Beobachtung des Lichtbogens ein Glasfenster angebracht. Im Uebrigen war die Anordnung bei diesem Versuch dieselbe wie beim vorhergehenden, nur dass an Stelle des Wasserstoffs Stickstoff zugeführt wurde.

Das Wolframpulver schmolz zwar, aber eine Oxydation desselben konnte auch diesmal nicht verhindert werden, da der aus einer Bombe entnommene Stickstoff bei seiner plötzlichen Entspannung eine derartige Abkühlung erfuhr, dass es specifisch schwerer oder doch so schwer als Luft wurde und daher rasch abwärts fiel, während Luft nach oben in das Gefäss diffundierte.

Schmelzen von Wolfram im Vakuumofen.

Nachdem die bisher angestellten Versuche deutlich gezeigt hatten, dass es gelingt, Wolfram zu schmelzen, besonders mit Hilfe von elektrischer Kraft, so galt es, nur die schädlichen Einflüsse zu beseitigen, die bisher die Versuche begleitet hatten. Das sind vor allem die Anwesenheit von Sauerstoff und ferner der Einfluss aller übrigen Körper, die das Wolframmetall zu verunreinigen im Stande sind, wie Kohlenstoff, Metalle etc.

Zu diesem Zweck wurde ein Apparat construiert, der gestattete, Wolfram im elektrischen Lichtbogen unter vermindertem Druck zu schmelzen.

Der Apparat wurde in der Art ausgeführt, dass er evakuiert werden konnte und zwar aus folgendem Grunde: Es sollte zunächst in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen werden, damit eine Oxydation des Metalls durch anwesenden Sauerstoff möglichst verhindert würde. Gleichzeitig wollte man aber auch die kühlende Wirkung des Wasserstoffs infolge seiner guten Wärmeleitung vermeiden; dieses Gas durfte daher nur in geringen Mengen vorhanden sein.

Der Wasserstoff empfahl sich ausserdem wegen seiner stark reduzierenden Eigenschaften und besonders aus dem Grunde, weil die gute elektrische Leitfähigkeit desselben gestattet, möglichst geringe Spannungen aufzuwenden, bezw. lange Lichtbögen zu erzeugen.

Konstruction des Apparates.

Ursprünglich bestand dieser Ofen aus einem ca. 4—5 cdm fassenden Gefäss, welches die Form eines stehenden

Cylinders mit beiderseits aufgesetzten Kegeln hatte; die Spitzen dieser Kegel waren abgestumpft und zum Einschrauben von Elektroden eingerichtet. Die Abdichtungen wurden mit Hilfe von Hartgummi erreicht.

Die Elektroden mussten eine Bewegung in senkrechter Richtung zulassen; sie waren zu diesem Zweck als Schraubenspindeln ausgeführt, welche in Stoffbüchsen gedichtet wurden.

Da die Elektroden an ihrem Ende innerhalb des Ofenraumes zur Befestigung von Stiften aus gepresstem Wolfram eingerichtet wurden, so war zu erwarten, dass sie an dieser Stelle beim Schmelzprozess sehr heiss werden würden. Deshalb musste für eine kräftigere Kühlung gesorgt werden; man erreichte dies dadurch, dass man die Elektroden von kaltem Wasser durchströmen liess, welches mit Hilfe von Kupferröhrchen in das Innere und an das Ende der Elektroden zugeführt wurde. Diese Kühlung reichte vollständig aus.

Zur Befestigung von Stiften aus gepresstem Wolfram wurde die obere Elektrode mit einer Klemmvorrichtung versehen; sie war zugleich positiver Pol. Die negative Elektrode wurde in flacher Form ausgeführt.

Der ganze Apparat war auf einem Eisengestell aufmontiert. Der Kessel des Apparates wurde an zwei Stellen mit Wasser gekühlt.

Als positive Elektrode diente die obere Elektrode samt dem Kupferkessel, an den das positive Kabel direkt angeschlossen war. Die untere negative Elektrode musste daher vom Kessel isoliert sein. Dies wurde dadurch bewirkt, dass die Messingplatte, welche den unteren Elektrodenhalter fasste, ihrerseits mittelst Stoffgummi vom Apparat isoliert war. Die Schrauben, welche diese Platte befestigten, waren mit Hartgummiisolationen versehen.

Der zur Erzeugung des Lichtbogens verwendete Gleichstrom wurde aus einer Batterie entnommen, welche bei 65 Volt Spannung eine Kapacität von 444 Ampèrestunden besass.

Da im hiesigen Laboratorium ein Dreileitersystem von zweimal 65 Volt zur Verfügung steht, so war es notwendig, den Aussenpol mit Wasser zu kühlen, welches aus einem isoliert aufgestellten Gefäss entnommen wurde.

Der Ofen wurde mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert.

Um eine langsame Zuleitung des Gases in den evakuierten Raum zu ermöglichen, wurde eine eigene Vorrichtung angebracht.

Zuerst suchte ich das Gas durch eine zweiseitig geöffnete, senkrecht aufgestellte Manometerröhre zuzuleiten, deren oberes Ende mit dem evakuierten Apparat in Verbindung stand und deren unteres Ende in ein Quecksilberbassin eintauchte. An der Höhe der Quecksilbersäule konnte gleichzeitig der Druck im Innern des Apparates gemessen werden. Das Gas wurde durch die untere Oeffnung des Manometers mittelst einer Kapillare eingeleitet. Es zeigten sich indessen grosse Nachteile dieser Einrichtung. Die in der Quecksilbersäule aufsteigenden Gasblasen vergrösserten sich mit dem nach obenhin abnehmenden Druck sehr bedeutend und rissen beim Entweichen aus dem Quecksilber stets grössere Mengen des flüssigen Metalls mit sich in den Ofen. Um diesem Uebelstande abzuhelfen, wurde zwischen der Manometerröhre und dem Schmelzapparat eine Glaskugel eingeschaltet. Allein auch hiedurch konnte das Mitreissen von Quecksilber durch das einströmende Gas nicht vollständig verhindert werden. Aus diesem Grunde und wegen der an und für sich komplicierten Apparatur wurde von diesem Verfahren Abstand genommen.

Viel besser bewährte sich eine andere Vorrichtung zur Zuleitung von Gas, welche auf der Verwendung von Kapillaren beruhte. Da hiebei durch die beim Schmelzen sich entwickelnden Dämpfe ein Verstopfen der fein ausgezogenen Glasröhren zu erwarten war, so musste zur Verhütung dieses Uebelstandes eine Vorsichtsmassregel getroffen werden. Hiezu diente ein Glaszylinder, der mittelst eines doppelt durchlöcherten Gummistopfens abgeschlossen

war. Durch die eine Oeffnung wurde eine Glasröhre eingeführt, welche im Innern des Glascylinders nach oben umgebogen und in eine sehr feine Kapillare ausgezogen war. Das äussere Ende war mit dem Gasentwickler verbunden. Durch die andere Oeffnung des Gummistopfens führte eine zweite Glasröhre in das Innere des Cylinders, wo sie sich gleichfalls, jedoch nicht bis zur Kapillarfeinheit verjüngte Ihr äusseres Ende stand mit dem Ofen in Verbindung. Auf diese Weise war es möglich, die Zufuhr des Gasstromes in den evakuierten Raum nach Belieben zu regeln.

Zum Messen des Druckes im Apparate diente ein verkürztes Manometer, welches in die Verbindung zwischen Ofen und Vakuumpumpe eingeschaltet war.

Um eine Beobachtung des Lichtbogens zu ermöglichen, war der Apparat an seinem oberen Teil mit zwei einander gegenüberliegenden luftdicht aufgesetzten Glasfenstern versehen. Durch die hintere Fensteröffnung konnte das Innere des Ofens mittelst einer Glühlampe beleuchtet werden.

Die Regulierung der Stromstärken geschah mit Hilfe eines durch Wasser gekühlten Widerstandes.

Zur Ausführung der Versuche mussten nun Stifte aus pulverförmigem Wolfram hergestellt werden, welche in den Elektroden befestigt werden konnten.

Ich versuchte zunächst, aus einer teigartigen Masse, aus Wolframpulver und Terpentinöl, Stifte zu pressen, um dann nachträglich das Oel durch langsames Erhitzen im Thermostaten wieder zu entfernen. Zum Formen diente ein Messingcylinder von $1^1/_2$ cm lichter Weite, der sich unten bis zu einer etwa 3 mm weiten Oeffnung verjüngte. Das eingefüllte Material sollte mittelst eines Messingstempels durch eine Schraubenpresse durchgedrückt werden. Dies gelang indessen selbst dann nicht, wenn ein sehr bedeutender Ueberschuss von Terpentinöl angewandt wurde; denn das Oel floss unter dem Drucke stets ab, während das Metall im Cylinder zurückblieb.

Derselbe Versuch misslang bei der Verwendung von venetianischem Balsam als Bindemittel, da sich letzterer

beim nachträglichen Erhitzen der Stifte nicht vollständig verflüchtigte, sondern immer Kohlenstoff zurückliess; deshalb waren diese Stifte nicht verwendbar.

Weitere Misserfolge ergaben sich bei Verwendung rein cylindrischer Röhren von ca. 3 mm lichter Weite, durch die wiederum eine breiartige Masse aus Metallpulver und Terpentinöl mittelst eines mit einer sehr feinen Schraube versehenen Eisenstabes hindurchgeschraubt werden sollte. Da die Reibung zwischen Wolfram und einem anderen Metall (Messing, Eisen) zu gross zu sein schien, so wurde an Stelle des Eisencylinders ein einfaches Glasrohr verwendet. Dieselbe Masse wurde wiederum in die Glasröhre eingefüllt und alsdann mittelst eines Eisenstabes durch die Röhre hindurchgeschoben. Es gelang dies nur, wenn die Metallmasse eine ziemlich grosse Feuchtigkeit besass. Auf diese Weise erhielt ich ca. 10 cm lange und 3 mm dicke, runde Stifte. Sie wurden in Thermostaten getrocknet und wegen ihrer grossen Zerbrechlichkeit im Wasserstoffstrome geglüht. Beim Einschieben in die Glühröhre zerbrachen diese Stifte allerdings sehr leicht. Es wurden zwar nach dieser Methode einige brauchbare Stifte erhalten, indessen schien das Verfahren doch zu wenig aussichtsreich, um weiter verfolgt zu werden.

Man musste deshalb nach einem anderen Verfahren suchen.

Schliesslich wurde im Pressen von feinem Wolframpulver unter hohem Druck und ohne irgend welchen Zusatz ein ganz gut brauchbares Verfahren gefunden.

Eine aus einzelnen Stahlplatten zusammenschraubbare Pressform wurde zur Hälfte mit Wolframpulver ohne jegliches Bindemittel gefüllt und alsdann ein rechteckiger 17 cm langer Stahlstempel durch eine Kraft von durchschnittlich 50 Tonnen auf das Wolframmetall gedrückt. Mehrere Versuche, das Metallpulver unter noch höherem oder geringerem Druck zu pressen, ergaben, dass bei einem Druck von 50 Tonnen bei den betreffenden Dimensionen der Stifte die grösste Festigkeit zu erzielen war. Bei

geringerem Druck war die Festigkeit geringer, bei höherem Druck zerblätterten die Stifte.

Der Druck wurde ausgeübt mittelst einer hydraulischen Presse, welche mir, dank dem Entgegenkommen des Herrn Professors Dr. Föppel, von der mech.-techn Abteilung an der K. Techn. Hochschule zur Benützung überlassen wurde.

Die Art der Druckwirkung war bei diesen Versuchen insoferne eine von der früheren verschiedene, als hiebei die Stifte nicht mehr der Länge nach, sondern der Breite nach gepresst wurden; dadurch wurde eine viel gleichmässigere Druckwirkung und damit eine grössere Haltbarkeit der Stifte erzielt.

Die hiebei erhaltenen Stäbe waren durchschnittlich 9 mm hoch 6 mm breit und 170 mm lang und wogen 70—75 gr. Ihre Haltbarkeit war den früher hergestellten gegenüber eine ziemlich grosse.

Die so gewonnenen Stifte zeigten nun die überraschende und für meine Zwecke höchst unangenehme Eigenschaft, dass sie für die Elektricität absolut nicht leitend waren, während auf obige Art gepresste Stifte aus anderen gleichfalls sehr schwer schmelzbaren Metallpulvern (Zirkon, Titan) den elektrischen Strom ziemlich gut leiteten.

Um die gepressten Stifte leitend zu machen, wurden sie in einer Quarzröhre zwei Stunden lang im Wasserstoffstrom auf helle Rotglut erhitzt. Die so im Verbrennungsofen geglühten Stifte leiteten alsdann den elektrischen Strom nach dem Erkalten (im Wasserstoffstrom) sehr gut.

Die Messung des elektrischen Widerstandes eines geglühten Stiftes mit Hilfe der Wheatstone'schen Brücke ergab einen Widerstand der Stifte von rund 17 Ω.

Diese so präparierten Wolframstifte mussten nun mit aller Vorsicht in die obere Elektrode eingeschraubt werden, wobei noch häufig ein Zerbrechen der Stifte eintrat.

Es wurden durchschnittlich nur 2—3 cm lange Wolframelektroden verwendet, da mit der Länge der Stifte deren Schwere und damit ihre Zerbrechlichkeit wuchs.

Als negative Elektrode diente eine auf eine Silberplatte mit etwas Wasser aufgeklebte und alsdann getrocknete Wolframscheibe.

Es wurde unter gleichzeitigem Zuströmen von Wasserstoff evacuiert bis zu 15 mm Druck. Alsdann erzeugte ich einen Lichtbogen zwischen den Wolframelektroden bei ca. 70 Ampère Stromstärke und 45 Volt Spannung. Es trat hiebei äusserst intensives, bläulich-weisses Licht auf. Die Wolframplatte schmolz oberflächlich, zerriss aber sogleich in Stücke, sodass der Lichtbogen alsbald auf die Silberplatte übersprang, welche hiebei anschmolz; deshalb musste der Versuch alsbald abgebrochen werden.

Trotz des verhältnismässig hohen Vakuums und des stetig zuströmenden Wasserstoffes trat noch eine ziemlich starke Oxydation des Wolframmetalls ein, so dass das Innere des Ofens dicht mit sammetglänzendem, blauem Wolframoxyd (W_2O_5) bedeckt war. Das oberflächlich geschmolzene Metall zeigte indessen keine Spur von Oxydation, es war vielmehr glänzend weiss.

Weitere nach dieser Methode ausgeführte Versuche führten zu keinem günstigen Resultat, da stets die negative Elektrode zersprang oder an der positiven anschmolz, wobei stets der negative Elektrodenhalter teilweise schmolz.

Es wurde deshalb auch als negative Elektrode ein Wolframstift verwendet.

Die nach dieser Anordnung ausgeführten Versuche ergaben bessere Resultate. Bei der Verwendung zweier Stifte als Elektroden schmolz stets der obere ab, während der untere nur zum heftigen Glühen kam. Bei den vorhergehenden Versuchen war stets das Gegenteil der Fall gewesen, d. h. es war stets die als negativer Pol dienende, unten befindliche Wolframplatte geschmolzen, was wahrscheinlich auf den grossen Widerstand zwischen der Silberplatte und der doch nur lose aufgeklebten Wolframscheibe zurückzuführen sein dürfte.

Es wurde durchschnittlich mit 80—90 Amp. Stromstärke und 20—25 Volt Spannung geschmolzen. Doch ge-

lang es nie, das geschmolzene Metall zum Abtropfen zu bringen. Meist mussten auch die Versuche nach 2—3 Minuten abgebrochen werden, da infolge der grossen Hitze im Innern des Ofens die Lote heiss wurden und zum Schmelzen kamen, so dass Undichtigkeiten eintraten.

Schmelzen von Wolfram im Vakuumofen mit Benützung eines magnetischen Gebläses.

Da eine Reihe von Versuchen gezeigt hatte, dass mit dem bisher verwendeten Apparat ein tadellos geschmolzenes Metall nicht dargestellt werden konnte, und weil das geschmolzene Metall nicht zum Abtropfen zu bringen war, so wurde der Vakuumofen in der Weise umgebaut, dass die Elektroden horizontal zu liegen kamen.

Um das Abtropfen des geschmolzenen Materials leichter zu ermöglichen, wurden senkrecht zu den Elektroden zwei Elektromagneten luftdicht eingeführt, so dass hiedurch die Wirkung eines magnetischen Gebläses erzielt wurde, wobei die Elektroden aus dem zu schmelzenden Material selbst bestanden. Die Magnete waren mit Wasser gekühlt und in einem eigenen Stromkreis eingeschaltet.

Die beiden Fenster wurden luftdicht verlötet und dafür an der Oberseite des Ofens eine grosse ca. 8 cm weite Oeffnung angebracht, welche mittels eines Gummiringes und einer einfach aufgelegten 4 mm dicken Glasplatte abgedichtet werden konnte. Letztere zersprang indessen schon bei den ersten Versuchen wegen zu grosser Hitze, und es musste daher ein anderes Abdichtungsmittel verwendet werden Es eigneten sich hiezu am besten halbkugelförmige dünne Glasschalen, welche sowohl dem Drucke stand hielten, als auch eine ziemlich hohe Erhitzung zu erleiden vermochten, ohne zu zerspringen. Um die Wärmestrahlen etwas mehr abzuhalten, und um ein Heraufspringen von geschmolzenen Metallteilchen an das Deckglas zu verhindern, wurde unter die Glasschale anfangs ein Drahtgitter, später ein Uhrglas eingelegt, was sich als ausserordentlich vorteilhaft erwies.

An der Unterseite des Ofens war mittelst einer Stoffbüchse ein eisernes Dreifussgestell luftdicht eingefügt, das drehbar und auf- und abwärts beweglich war. Auf dasselbe wurde ein Zirkontiegel aufgesetzt, in den das abschmelzende Metall tropfen sollte.

Die Kühlung wurde gleichfalls verbessert, indem der Aufsatz für die Glasschale doppelwandig gebaut und mit Wasser gekühlt wurde, wodurch eine Ueberhitzung des daraufliegenden Gummiringes verhindert wurde. Aus diesem ringförmigen Wasserreservoir ergoss sich das Wasser aus zwei seitlichen Oeffnungen über den Ofen in ein unter diesem angebrachtes Reservoir, aus dem es abfloss. Die beiden übrigen Seiten des Ofens wurden durch Auflegen feuchter Filzringe gekühlt. Da eine zu starke Ueberhitzung des Ofens nicht mehr zu befürchten war, so konnte auch mit grösseren Stromstärken gearbeitet werden.

Leider waren die nach der oben erwähnten Weise hergestellten Wolframstifte viel zu wenig haltbar, um wagrecht in die Elektrodenköpfe eingeschraubt werden zu können. Sie mussten daher noch auf irgend eine Weise gehärtet werden.

Nachdem die Stifte beim Glühen im Wasserstoffstrom an Festigkeit etwas zugenommen hatten, so war zu erwarten, dass sie beim Erhitzen auf noch höhere Temperatur noch härter werden würden.

Aus diesem Grunde wurden dieselben mit dem magnetischen Gebläse an der Luft erhitzt. Hiebei zeigte sich wieder, dass das gepresste und insbesondere schon vorgeglühte Wolframpulver sich beim allmählichen Erhitzen zu Wolframsäure oxydierte und die Stifte unter Aufblähen zerfielen, während sie beim plötzlichen, starken Erhitzen nur eine schwache, oberflächliche Oxydation zu Wolframpentoxyd erlitten. Allerdings machte sich hiebei der missliche Umstand geltend, dass die Stifte zum Teil infolge der plötzlichen Ausdehnung in einzelne Stücke zersprangen, welche zwar sehr hart geworden waren aber wegen ihrer geringen Grösse als Elektroden nicht Verwendung finden konnten.

Ein weiterer Versuch, die im Wasserstoff vorgeglühten Stifte durch Erhitzen mit Blaugas zu härten, misslang ebenfalls. Die Stäbe oxydierten sich hiebei zwar nur wenig, zersprangen auch nicht in Stücke, sie wurden aber von einer Menge von Sprüngen durchsetzt, so dass sie bei der Bildung eines Lichtbogens sofort zerspratzten.

Es mussten daher die Stifte wiederum in einer sauerstofffreien Atmosphäre erhitzt werden.

Um dies zu erzielen, wurde im Vakuumofen selbst das Prinzip der Widerstandserhitzung angewendet.

Zwei im Wasserstoffstrom geglühte, kurze Stifte konnten bei Anwendung äusserster Vorsicht wagrecht in die Elektrodenhalter eingeschraubt werden, ohne zu zerbrechen. Auf das erwähnte Dreifussgestell wurde eine Chamotteplatte und auf diese der zu härtende Wolframstift in der Weise gelegt, dass seine breiten Enden mit den eingeschraubten kurzen Stiften berührt werden konnten. Unter Zuleitung von Wasserstoff wurde alsdann im Vakuum ein Strom von ca. 80 Ampère durch den Stift geschickt, wobei derselbe allmählich bis zur Weissglut erhitzt wurde, ohne dass er sich oxydierte oder zersprang.

Auf diese Weise erhielten die Stifte eine ausserordentliche Härte, und sie gaben beim Anfeilen sogar glatte, metallisch glänzende Flächen. Mit diesen gehärteten Wolframstäben konnten nun die weiteren Schmelzversuche ausgeführt werden.

Da sich Stifte aus Wolframsäure viel leichter und haltbarer herstellen lassen, so wurde versucht, solche im Wasserstoffstrom zu reducieren und alsdann direkt als Elektroden zu verwenden. Sie konnten zwar vollständig zu Metall reduciert werden, es gelang aber unter keinen Umständen, sie leitend zu machen, selbst wenn sie noch so lange im Wasserstoffstrom geglüht wurden, obgleich sie eine ganz bedeutende Festigkeit erlangt hatten. Es war somit nicht möglich, sie als Elektroden zu verwenden.

Mit den nach obiger Weise hergestellten, leitenden Wolframstiften gelang es anfangs trotz der günstigen Wirkung

des magnetischen Gebläses nicht, das schmelzende Metall zum Abtropfen zu bringen, obwohl am Ende der einen, meist der negativen Elektrode, sehr schön geschmolzene Metalltropfen erhalten wurden.

Erst nachdem durch viele Versuche die günstigsten Stromverhältnisse ausprobiert worden waren, gelang es, das geschmolzene Metall in abgetropften Stücken zu erhalten.

Bei 45—50 Ampère Stromstärke begann das Metall langsam unter Blasenwerfen zu schmelzen. Bei zunehmender Stromstärke wurde das Metall immer dünnflüssiger bis es bei etwa 120 Ampère abtropfte. Bei höheren Stromstärken zerspratzte das geschmolzene Metall ausserordentlich rasch zu kleinen Kügelchen. Dasselbe war der Fall, wenn die Spannung vergrössert wurde, indem man die Elektroden von einander entfernte. Nur bei einem Abstand der Elektroden von etwa 1 mm gelang es, geschmolzenes Wolfram in abgetropften 2—5 gr. schweren Stücken zu erhalten. Infolgedessen war es ausserordentlich schwierig, grosse Metalltropfen zu erhalten, da das flüssige Wolfram an den Elektrodenspitzen stets Blasen warf, weshalb bei dem geringen Abstande der Stifte eine Berührung derselben nur zu leicht eintrat; dann war die Bildung des Lichtbogens nicht mehr möglich, das geschmolzene Metall musste erstarren. Die Stifte waren alsdann zusammengeschmolzen, und der Versuch musste unterbrochen werden.

Eine sehr günstige Wirkung übte das magnetische Gebläse aus, indem es den Lichtbogen und damit das geschmolzene Metall nach abwärts drückte, wodurch das Abtropfen des letzteren bedeutend erleichtert wurde.

Schmelzen von Wolfram im Stickstoff.

Nachdem genügend Material zu den weiteren Untersuchungen hergestellt worden war, wurden einige Versuche angestellt, Wolfram in einer Stickstoffatmosphäre zu schmelzen und zwar zunächst unter gewöhnlichem Drucke.

Der Stickstoff wurde aus einer Stickstoffbombe entnommen und vor seinem Eintritt in den Ofen über glühende

Kupferspiralen geleitet, um den beigemengten Sauerstoff zu beseitigen. Durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure wurde das Gas getrocknet. Nachdem der Ofen vollständig mit Stickstoff gefüllt war, wurde der Lichtbogen erzeugt. Dabei bildeten sich dichte, weisse Nebel. Deshalb wurde bei weiteren Versuchen im Ofen um die Elektroden noch ein Glascylinder eingefügt, um diesen Beschlag in reinem Zustand ansammeln zu können.

In der Stickstoffatmosphäre gelingt es viel schwerer, einen Lichtbogen zu erzeugen als im Wasserstoffvakuum. Auch war die Spannung stets eine höhere, was auf die geringe Leitfähigkeit des Stickstoffes für Elektricität zurückzuführen ist.

Das Metall schmolz zwar, aber es fand meist ein starkes Versprühen desselben statt, und ausserdem war die Schmelze nicht so rein weiss wie das im Wasserstoffstrom geschmolzene Metall.

Der erhaltene Beschlag enthielt keinen Wolframstickstoff, sondern bestand hauptsächlich aus Wolfram, Wolframoxyden und Eisen.

Ein Versuch, Wolfram im Vakuum unter Zuleitung von Stickstoff zu schmelzen, ergab im Wesentlichen dasselbe Resultat wie bei gewöhnlichem Drucke.

Schmelzen von Wolfram im Ammoniakgas.

Das Ammoniakgas wurde wie der Stickstoff aus einer Bombe entnommen.

Der Lichtbogen wurde wieder innerhalb eines Glascylinders erzeugt, um die entstehenden Dämpfe als Beschlag zurückzuhalten, und sie auf ihren Stickstoffgehalt prüfen zu können.

In Ammoniakgas war ein Lichtbogen sehr leicht zu erzeugen. Es bildete sich ein sehr breiter ruhig brennender, rotgelb leuchtender Flammenbogen, in dem das Wolfram sehr gut schmolz.

Eigentümlicherweise waren hiebei sehr starke Stromstärken nötig (bis zu 200 Ampère). Es war bald der ganze

Glascylinder dicht mit dunklem Beschlag bedeckt, sodass der Lichtbogen nicht länger beobachtet werden konnte und daher der Versuch abgebrochen werden musste.

Das erhaltene Schmelzprodukt war metallisch glänzend, zeigte aber nicht den rein weissen Glanz des im Wasserstoffvakuum geschmolzenen Metalls.

Nebenbei erhielt man einen grauschwarzen Beschlag am Glascylinder. Auch dieser war frei von Stickstoff.

Ein weiterer Versuch Wolfram zu schmelzen im Vakuum unter Zuleitung von Ammoniak lieferte im Wesentlichen dasselbe Produkt wie im Wasserstoffvakuum. Ein Beschlag wurde dabei nicht erhalten.

III. Untersuchung des geschmolzenen Wolframs auf seine physikalischen Eigenschaften.

Das im Wasserstoff geschmolzene Metall besitzt schön weissen, quecksilberartigen Glanz.

Das Aussehen des Bruches ist abhängig von der Geschwindigkeit der Abkühlung des geschmolzenen Metalls.

Das abgetropfte Metall, welches eine rasche Abkühlung erlitt, besitzt stets feinkörnigen Bruch; die an den Elektroden hängen gebliebenen Metalltropfen, welche sich an den glühenden Wolframstiften wesentlich langsamer abkühlten, zeigen muscheligen Bruch.

Auch in der Härte und Duktilität ist je nach seiner Herstellung das Metall verschieden. Das körnige Metall wird von Quarz nicht geritzt, während es selbst Topas nicht zu ritzen vermag; es besitzt daher die Härte 7,5. Das Metall mit muscheligem Bruch hingegen wird von Quarz eben noch geritzt, hat also die Härte 6,5.

Entsprechend der verschiedenen Härte ist auch die Duktilität des Materials verschieden, je nachdem es rascher oder langsamer aus dem Schmelzfluss erkaltete. Kleine Kugeln des Metalls mit muscheligem Bruch lassen sich in der Kälte auf dem Amboss zu kleinen Plättchen ausschlagen;

grössere Stücke dagegen zerspringen zunächst in scharfkantige Fragmente. Wird es indessen zuvor auf Rotglut erhitzt und dann gehämmert, so können grössere Stücke zu dünnen Platten ausgeschmiedet werden. Das flach geschlagene Metall ist dann auch in der Hitze walzbar, wenngleich hiebei grosse Vorsicht geboten erscheint.

Eine viel geringere Duktilität zeigt das körnige Metall. In der Kälte zerspringt es schon bei leichtem Schlag in feinen Metallgries Rotglühend ist es etwas duktiler und lässt sich gleichfalls zu Platten ausschlagen, welche aber stets von vielen Sprüngen durchsetzt und sehr zerbrechlich sind.

Das geschmolzene Wolframmetall ist unmagnetisch.

Ehe die wichtigen Konstanten des regulinischen Metalles untersucht wurden, prüfte ich dasselbe auf seine Reinheit.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt:

Das im Diamantmörser fein zerstossene und alsdann in der Achatschale noch weiter zerriebene Metall wurde mit der zehnfachen Menge Kaliumnatriumkarbonat und etwas Salpeter im Platintiegel etwa $1^1/_2$ Stunden auf dem Gebläse erhitzt, wobei das Metall nahezu vollständig aufgeschlossen wurde.

Die alkalische Schmelze wurde mit heissem destilliertem Wasser aufgenommen. Sie löste sich bis auf eine ganz schwache Trübung, die nur aus den Oxyden des Eisens und Mangans bestehen konnte. Der Rückstand wurde abfiltriert, in Salzsäure gelöst und aus der Lösung das Eisen mittelst Natriumacetat gefällt. Das Filtrat dieses Niederschlages ergab bei der Prüfung auf Mangan die Abwesenheit dieses Metalls. Der Eisenniederschlag wurde in bekannter Weise in Eisenoxyd übergeführt und zur Wägung gebracht.

Die Wolframatlösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft und nach der Neutralisation mit dem gleichen Raumteil koncentrierter Salpetersäure versetzt; dadurch wird Wolfram als Wolframsäureanhydrid (WO_3) gefällt. Man lässt den Niederschlag längere Zeit in der Hitze stehen

(nach den Angaben von Martin etwa 6 Stunden) und filtriert durch ein mit Ammonnitratlösung getränktes, gehärtetes Filter. Das Filtrat geht anfangs stets trüb durch, ausserdem filtriert der Niederschlag sehr langsam. Das Filtrieren geht rascher vor sich und das Filtrat wird auch von vorneherein klar, wenn man den gefällten Niederschlag nach längerem Erhitzen noch einige Zeit (etwa 4 Stunden) in der Kälte stehen lässt und in der Kälte filtriert. Es zeigte sich, dass beim heissen Filtrieren stets geringe, noch wägbare Mengen von Wolframsäure durchs Filter gingen, die im Filtrat nicht mehr erkennbar waren. Dampft man alsdann dieses ein, so lassen sich die geringen noch vorhandenen Mengen von Wolfram mittelst koncentrierter Salpetersäure abscheiden. Filtriert man indessen den ursprünglich gefällten Niederschlag erst nach vierstündigem Stehen in der Kälte, so lassen sich im Filtrat auch Spuren von Wolfram nicht mehr nachweisen.

Man wäscht mit verdünnter Salpetersäure aus und entfernt diese mit einer neutralen 5 prozentigen Ammonnitratlösung. Der Niederschlag wird alsdann im Platintiegel geglüht und gewogen.

Zum Entfernen der im Niederschlag enthaltenen Kieselsäure raucht man vorsichtig mit einigen Tropfen Flusssäure ab. Es ist dabei zu beobachten, dass man ausserordentlich vorsichtig erwärmt, da sonst sehr leicht Teile des Niederschlages verspratzen und ferner Wolframsäure als Silicowolframsäure flüchtig geht. (Hertwig, Z. f. angew. Ch. 1901. 165.) Martin bestätigt zwar die Angaben H. L. Well's und F. J. Metzger's. (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 356), welche jene Behauptung als irrig bezeichnen, der zufolge Wolframsäure beim Erhitzen mit Flusssäure in Gegenwart von Kieselsäure flüchtig gehen soll; es scheint dies indessen doch möglich zu sein, denn es ist auffällig, dass beim Betupfen von Wolframsäure mit Flusssäure ein Farbenumschlag von hellgelb in grüngelb erfolgt. Ausserdem ergaben sich auch bei Anwendung von grösseren Mengen von Flusssäure zu niedrige Werte für Wolfram.

Im Filtrat des Wolframsäureniederschlages konnte weder mit Schwefelwasserstoff Zinn, noch mit Schwefelammonium Eisen bzw. Mangan nachgewiesen werden.

Zur Untersuchung des Metalls auf einen eventuellen Kohlenstoffgehalt wurde fein zerkleinertes Material im Chlorstrom andauernd geglüht. Es war nach zweistündigem Erhitzen vollständig verflüchtigt. Somit kann das Metall als kohlenstofffrei erachtet werden.

Die quantitativen Analysen ergaben folgende Zahlenwerte:

Wolframmetall geschmolzen:

	I	II	III
Angewandte Substanz	0,8966 gr	0,6955 gr	0,5661 gr
Wolframsäure WO_3	1,1297 gr	0,8756 gr	0,7120 gr
Eisenoxyd Fe_2O_3	0,0004 gr	0,0002 gr	0,0005 gr
hieraus berechnet			
W	99,93 %	99,85 %	99,75 %
Fe	0,03 %	0,02 %	0,05 %
	99,96 %	99,87 %	99,80 %

Specifisches Gewicht von geschmolzenem Wolfram.

Die in der Litteratur angegebenen Werte des specifischen Gewichtes vom Wolframmetall sind sehr schwankend:

Roscoe (1872) gibt an 19,129.

Pennington und Smith (1895) fanden für pulverförmiges Metall, erhalten durch Reduktion von Wolframsäure mit Wasserstoff den Wert 18,64.

Moissan (1896) gibt für elektrisch geschmolzenes, kohlenstofffreies Wolframmetall das spezifische Gewicht an zu 18,70.

Stavenhagen ermittelte das specifische Gewicht von aluminotermisch geschmolzenem aluminiumfreien Wolfram zu 16,60.

Martin (1907) gibt für sein geschmolzenes, 98,96% Wolfram enthaltendes Metall ein specifisches Gewicht an von 16,2832.

Ich führte die specifische Gewichtsbestimmung mit dem Muthmann'schen Pyknometer aus und erhielt hiebei folgende Zahlenwerte:

Specifisches Gewicht von Wolframmetall geschmolzen:

Metall mit muscheligem Bruch:

	I.	II.	
Pyknometer leer	10,8770 gr	10,8776 gr	
Pyknometer + Metall	42,9764 gr	34,0405 gr	
Metall	32,0994 gr	23,1629 gr	
Pykn. + Metall + Wasser	51,2828 gr	42,8224 gr	
	$t = 20^0$	$t = 21{,}5^0$	
Volumen des Pykn.	10,8770 ccm	10,8770 ccm	bestimmt bei 20^0
Gewicht des verdrängten Wassers	1,7156 gr	1,2373 gr	
hieraus: spec. Gewicht des Wolframs bezogen auf den luftleeren Raum	18,71	18,72	

Metall mit körnigem Bruch:

	I.	II.	
Pyknometer leer	10,8772 gr	10,8773 gr	
Pyknometer + Metall	48,8006 gr	39,3006 gr	
Metall	37,9234 gr	28,4293 gr	
Pykn. + Metall + Wasser	56,7961 gr	47,8060 gr	
	$t = 22{,}25^0$	$t = 22{,}25^0$	
Volumen des Pykn.	10,8770 ccm	10,8770 ccm	bestimmt bei 20^0
Gewicht des verdrängten Wassers	2,0237 gr	1,5186 gr	
hieraus: spec. Gewicht des Wolframs bezogen auf den luftleeren Raum	18,74	18,72	

Das specifische Gewicht der beiden Sorten von Wolframmetall ist also ein übereinstimmendes.

Als Durchschnittswert für das specifische Gewicht des Wolframmetalls ergibt sich somit die Zahl 18,72, welche mit dem von Moissan angegebenen Wert von 18,70 am besten übereinstimmt.

Specifische Wärme des regulinischen Wolframs.

Als Calorimeter diente ein vierwandiges Dewár'sches Gefäss, welches mit schlechten Wärmeleitern (Asbest-Wolle) in ein doppelwandiges Kupfergefäss eingebaut war.

In das Dewar'sche Gefäss tauchte ein Thermometer und ein kupferner Rührer, welcher mittelst einer kleinen Wasserturbine in Bewegung gesetzt werden konnte. Das Thermometer gestattete eine genaue Ablesung auf tausendstel Grade. Die Ablesung wurde mittelst eines Fernrohres aus ca. 4 Meter Entfernung vorgenommen, um das Thermometer möglichst wenig zu beeinflussen. Zur Beleuchtung diente eine neben dem Apparat befindliche, mit Wasser gekühlte elektrische Glühlampe.

Bei der vorzüglichen Isolierung des Calorimetergefässes war zu erwarten, dass Wärme nach aussen nur wenig abgeleitet würde.

Der Wasserwert wurde auf folgende Weise ermittelt:

Das Dewar'sche Gefäss wurde mit genau 100 gr destillierten Wassers gefüllt. Nach eingetretener Temperaturkonstanz liess man 10 cm^3 destilliertes Wasser von 40^0 mittelst einer Pipette ins Dewar'sche Gefäss möglichst rasch fliessen Die hiedurch hervorgerufene Temperaturerhöhung im Kalorimeter wurde gemessen.

Das Gewicht der 10 ccm Wasser bei 40^0 ermittelte ich aus dem specifischen Gewicht des Wassers bei 40^0 welches nach Boscha 0,99233 ist.

Zur Kontrolle, ob 10 ccm Wasser von 40^0 möglichst genau aus der Pipette entnommen werden konnten, liess man diese Menge in ein Becherglas fliessen und wog sie. Hiebei wurde für 10 ccm Wasser der Durchschnittswert

von 9,9125 gr. für 1 ccm somit 0,99125 gr gefunden, welcher mit dem oben berechneten Wert hinreichend übereinstimmt.

Wasserwertsbestimmung:

	I.	II.
Angewandte Substanz (Wasser)	9,913 gr	9,913 gr
Anfangstemp. im Calorimeter	20,871 °	18,760 °
Endtemp. im Calorimeter	22,341 °	20,416 °
Temperaturkorrektur	0,000 °	0,000 °
Temperaturdifferenz (Korrig.)	1,470 °	1,656 °
Temperatur der Substanz (Wasser)	40 °	40 °
spec. Wärme des Wassers bei 20°	1,0044	1,0044
Wasser im Calorimeter	100 gr	100 gr
hieraus:		
Wasserwert des Dewar'schen Gefässes	28,85 gr	28,52 gr

Mittelwert 28,68 gr.

Zur Bestimmung der specifischen Wärme des Metalls wurde eine abgewogene Menge desselben in einem geeigneten Gefäss auf die Siedetemperatur des Wassers erhitzt und nach erfolgter Konstanz der Temperatur in das Calorimeter eingeworfen. Die Siedetemperatur des Wassers wurde aus dem gerade herrschenden Barometerstand ermittelt. Das Dewar'sche Gefäss enthielt auch bei diesen Bestimmungen wieder 100 gr Wasser.

Specifische Wärme von Wolfram geschmolzen:

	I.	II	III.	IV.
Angewandte Subst (Wolfram)	59,0985gr	40,1341gr	59,0463gr	59,0608gr
Anfangstemp. im Calorimeter	18,841°	19,192°	19,161°	18,673°
Endtemp. im Calorimeter	20,106°	20,036°	20,432°	19,969°
Temperaturkorrektur	+0,005°	+0,006°	—	—

(Fortsetzung siehe nächste Seite.)

	I.	II.	III.	IV.
Temperaturdifferenz (Korrig).	1,270°	0,850°	1,271°	1,296°
Temp. des siedenden Wassers	98,112°	98,112°	98,408°	98,556°
bei Barometerstand	710,03mm	710,03mm	717,65mm	721,55mm
spec. Wärme d. Wassers bei 20°	1,0044 cal	1,0044 cal	1,0044 cal	1,0044 cal
Wasserwert + Wasser im Calorimeter	128,68 gr	128,68 gr	128,68 gr	128,68 gr
Wärmemenge	164,13 cal	109,98 cal	164,26 cal	167,50 cal
hieraus:				
spez. Wärme des Wolframs	0,0356 cal	0,0351 cal	0,0357 cal	0,0369 cal
Mittelwert der spec. Wärme des Wolframs 0,0358 cal				

Das Produkt aus specifischer Wärme und Atomgewicht von Wolfram ergibt somit

0,0358 mal 184 = 6,59,

das Atomgewicht des Wolframs zu 184 angenommen, oder

0,0358 mal 183 = 6,55

für das Atomgewicht von Wolfram = 183.

Die gefundene Atomwärme kommt somit dem für die meisten Elemente annähernd konstanten Wert von rund 6,4 sehr nahe.

Verbrennungswärme von geschmolzenem Wolfram.

Zur Ausführung dieser Versuche wurde eine Kröker'sche Bombe benützt.

Das fein zerriebene Metall wurde mit Sauerstoff von 30 Atmosphären Druck in Chamotteschälchen durch elektrische Zündung verbrannt. Dabei oxydierte sich das Wolfram zu Wolframsäure, welche grösstenteils schmolz, nur teilweise sich verflüchtigte und an den Wänden der Bombe als feines Pulver sich absetzte.

Das geschmolzene Oxyd zeigte im Bruche feine, graugrünliche Nadeln von Wolframsäure, die sich in Ammoniak nicht, in Natronlauge erst nach längerem Erhitzen lösten.

Bei der Ausführung der einzelnen Bestimmungen wurden folgende Zahlenwerte erhalten:

Verbrennungswärme von Wolfram geschmolzen:

	I.	II.	III.
Angewandtes Metall	1,3070 gr	0,7170 gr	0,9572 gr
Anfangstemp. des Calorimeterwassers	18,810°	18,566°	18,476°
Endtemp. des Calorimeterwassers	19,306°	18,849°	18,846°
Korrektur	—	+ 0,007°	—
Temperaturdifferenz (Korrig.)	0,496°	0,290°	0,370°
Wasser im Calorimeter	2400 gr	2400 gr	2400 gr
Wasserwert	413,8 gr	413,8 gr	413,8 gr
Gesamtwassermenge	2813,8 gr	2813,8 gr	2813,8 gr
Entwickelte Wärmemenge	1401,1 cal	801,96 cal	1045,7 cal
Wärme des Eisendrahtes	44,48 cal	44,48 cal	44,48 cal
Wärme des Wolframs	1356,62cal	757,48 cal	1001,22cal
Verbrennungswärme d Wolframs pro 1 gr	1038 cal	1056 cal	1046 cal
Mittelwert 1047 cal			

Verbrennungswärme pro 1 Mol (184 gr W und 48 O) = 192648 cal.

Verbrennungswärme pro 1 Aequivalent = 32108 cal = 32,108 Cal.

Die Verbrennungswärme von 1 Aequivalentgewicht Wolfram ist somit kleiner als diejenige des Wasserstoffs, woraus sich auch theoretisch ergibt, dass Wasserstoff die Wolframsäure reduciert.

Zum Vergleich wurden auch einige Bestimmungen der Verbrennungswärme des ungeschmolzenen pulverförmigen Wolframmetalls ausgeführt.

Hiebei erhielt ich folgende Werte:

Verbrennungswärme von Wolfram pulverförmig:

	I.	II.	III
Angewandtes Metall	1,0390 gr	1,0709 gr	1,3261 gr
Anfangstemp. des Calorimeterwassers	18,270°	18,320°	18,534°
Endtemp. des Calorimeterwassers	18,674°	18,739°	19,055°
Korrektur	—	—	—

(Fortsetzung siehe nächste Seite.)

	I.	II.	III.
Temperaturdifferenz (Korrig.)	0,404°	0,419°	0,521°
Wasser im Calorimeter	2400 gr	2400 gr	2400 gr
Wasserwert	413,8 gr	413,8 gr	413,8 gr
Gesamtwassermenge	2813,8 gr	2813,8 gr	2813,8 gr
Entwickelte Wärmemenge	1141,8 cal	1184,2 cal	1472,5 cal
Wärme des Eisendrahtes	44,48 cal	44,48 cal	44,48 cal
Wärme des Wolframs	1097,32 cal	1139,72 cal	1428,02 cal
Verbrennungswärme d. Wolframs pro 1 gr	1056 cal.	1064 cal	1077 cal
Mittelwert 1066 cal			

Verbrennungswärme pro 1 Aequivalent = 32691 cal
= 32,691 Cal.

IV. Chemische Eigenschaften des regulinischen Wolframs.

Das schön weiss glänzende Metall verändert sich an der Luft nur wenig. Nach längerer Zeit verblasst sein lebhafter Glanz etwas.

Beim Erhitzen an der Luft findet eine oberflächliche Oxydation statt, wobei das Metall auch schöne Anlauffarben annimmt; möglicherweise handelt es sich hier um die Entstehung verschiedener Oxydationsstufen. Der Farbenwechsel ist immer derselbe, gleichgültig, ob das Metall langsam oder rasch auf höhere Temperatur erhitzt wird, und zwar treten folgende Farben auf: gelb, violett, blau, grüngelb, violett, blau, grün, violett, blau bis blaugrau.

Dieselben Farben treten somit in regelmässiger Weise zweimal auf, bis das Metall von einer blaugrauen Oxydschicht überzogen wird, welche es beibehält. Auch nach sehr langem Erhitzen des Metalls auf Rotglut (1—2 Stunden) trat eine Oxydation zu Wolframsäure nicht ein, während ungeschmolzenes Material sich ziemlich rasch zu gelber Wolframsäure oxydierte. Die blaugraue Oxydschicht des erhitzten geschmolzenen Metalls ist übrigens nur sehr dünn und kann leicht beseitigt werden.

Im Allgemeinen zeigte sich das Metall mit muscheligem Bruch gegen chemische Einwirkungen, besonders gegen Oxydation etwas widerstandsfähiger wie das körnige.

Beim Erhitzen des Metalls im Sauerstoff verbrannte dasselbe vollständig zu Wolframsäure.

Verdünnte Schwefelsäure greift das Metall nicht an, koncentrierte hingegen löst geringe Mengen Wolfram zu einer bläulichen Lösung. Hiebei geht verhältnismässig mehr Eisen als Wolfram in Lösung.

Weder verdünnte noch koncentrierte Salzsäure vermag auf geschmolzenes Wolfram einzuwirken.

Salpetersäure greift bei längerem Erhitzen das Metall an und oxydiert es oberflächlich zu Wolframsäure. Durch Ammoniak kann das Oxyd leicht wieder entfernt werden, wobei das Metall seinen Glanz wieder erhält.

Königswasser wirkt auf geschmolzenes Wolfram in derselben Weise ein wie Salpetersäure.

Nur ein Gemenge von Salpetersäure und Flusssäure lösen das geschmolzene Metall langsam auf unter Bildung von Wolframfluorid (WFl_6) bzw. Wolframoxyfluorid ($WOFl_4$).

Verhalten gegen Chlor.

Es wurden 0,4603 gr fein zerriebenen Metalls in einem Porzellanschiffchen im Chlorstrom ca. 2 Stunden bis zur Rotglut erhitzt, wobei Wolfram als Chlorid mit Oxychlorid entwich, welche sich zum Teil an einem Ende der Röhre als schwarzer, krystallisierter Beschlag absetzten, zum grössten Teil aber sich in einer an die Verbrennungsröhre angeschlossenen, mit Wasser gefüllten Waschflasche zu Wolframsäure und Salzsäure umsetzten.

Nach vor kurzem in unserem Laboratorium von Lehmann angestellten Versuchen bedürfen 0,5 gr ungeschmolzenen Wolframs etwa $^1/_2$ Stunde der Erhitzung im Chlorstrom zu ihrer Verflüchtigung. Somit ist das geschmolzene Metall weit widerstandsfähiger gegen Chlor als das ungeschmolzene.

Beim Erhitzen des Metalls im Jod- und Bromdampf wurde dasselbe nur oberflächlich angegriffen; die dabei be-

obachtete Veränderung des Metalls dürfte wohl auf geringe Oxydation durch gleichzeitig anwesenden Sauerstoff zurückzuführen sein.

Um das Verhalten des geschmolzenen Wolframmetalls zu Schwefel zu prüfen, wurde dasselbe in einem Strom von Schwefelwasserstoff auf Rotglut erhitzt. Das Metall wurde hiedurch zwar oberflächlich etwas dunkler gefärbt, zeigte aber im Wesentlichen keine Veränderung.

Alle diese Versuche zeigen, dass das geschmolzene metallische Wolfram ausserordentlich widerstandsfähig ist gegen die meisten chemischen Reagentien.

Am leichtesten lässt sich das Metall noch lösen, wie bereits erwähnt, durch Schmelzen mit Alkalien und Salpeter.